

POLYMER FUSE

Patent Number: **JP58196231**
Publication date: **1983-11-15**
Inventor(s): **CHIBA KAZUMASA, others: 02**
Applicant(s): **TORAY KK**
Requested Patent: **JP58196231**
Application Number: **JP19820078145 19820512**
Priority Number(s):
IPC Classification: **C08G69/44 ; H01H37/76**
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: A specific polyamide-forming component and a specific polyester-forming component are subjected to polycondensation reaction to prepare a polyesteramide and the product is used to give the titled fuse having a clear and sharp melting point in a prescribed temperature zone and high mechanical strength.

CONSTITUTION: For example, a component forming polyamide such as undecanamide and another component forming polyester such as ethylene sebacate are subjected to polycondensation reaction to give a polyesteramide which consists of (A) 95-40wt% of amide units of formula I (K is 10, 11) and/or formula II (I is 6-12; m is 7-10) and (B) 5-60wt% of ester units of formula III (n is 3-11) and/or formula IV (R is 2-6C divalent aliphatic group; R' is 6-12C aliphatic alkylene, divalent aromatic group); has a crystal melting point of 130-175 deg.C and less than 30 deg.C melting temperature range. The resultant polyester is used and formed into a forme of electrically heated wire by means of an extruder to give the objective fuse.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭58-196231

⑫ Int. Cl.³
C 08 G 69/44
H 01 H 37/76

識別記号

厅内整理番号
7142-4 J
7926-5 G

⑬ 公開 昭和58年(1983)11月15日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 高分子ヒューズ

⑮ 特 願 昭57-78145

⑯ 発明者 村木俊夫

⑰ 出 願 昭57(1982)5月12日

名古屋市港区大江町9番地の1
東レ株式会社名古屋事業場内

⑱ 発明者 千葉一正

名古屋市港区大江町9番地の1
東レ株式会社名古屋事業場内

名古屋市港区大江町9番地の1
東レ株式会社名古屋事業場内

⑲ 発明者 小林和彦

⑳ 出願人 東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目
2番地

明細書

各の芳香族残基を表わす。

5. 発明の詳細を説明

本発明は特定のポリエスチルアミドからなり、二種式温度制御方式の電気毛布や電気カーペットなどの暖房器具において発熱体の異常過熱防止回路に用いられる高分子ヒューズに関するものである。

一般に電気毛布、電気カーペットなどにおいては線状あるいは面状の発熱体が毛布、カーペットの全面に行き渡るように組み込まれている。通常、発熱体の温度検出およびコントロールは暖房器具中に組み込まれた高分子センサーによつて行なわれる。しかし何らかの原因で温度制御回路に不調が生じた場合には発熱体が異常過熱する危険があり、その防止策として温度が所定の値以上に上昇したら速やかに供給電流を遮断する温度ヒューズ機能を付与することが安全上必要である。温度制御方式には大別すると一様式制御と二様式制御とがあり、前者においては温度を検知する高分子センサー材料自身が発

1. 発明の名称

高分子ヒューズ

2. 特許請求の範囲

下記①式および/または④式で示されるアミド単位99~40重量%および下記④式および/または側式で示されるエスチル単位5~60重量%を主要構成単位とし、かつ結晶融解温度が130~175℃の範囲内にあり、融解温度巾が30℃以下にあるポリエスチルアミドからなる高分子ヒューズ。

① $\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-$ (1)

② $\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-$ (2)

③ $\text{CO}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-$ (3)

④ $\text{CO}-\text{R}-\text{OCO}-\text{R}'-\text{CO}-$ (4)

ここでkは10または11、lは6~12の整数、mは7~10の整数、nは3~11の整数、Rは炭素数2~6の二価の脂肪族基、R'は炭素数6~12の脂肪族アルキレン基または二

熱体と接しており、材料の融点以上の温度になると溶融し、回路をショートさせ供給電流を遮断するという温度ヒューズの機能を兼備している。この一様式制御方式の高分子感熱電子としてはすでに各種のポリアミドに特定の電気特性改良剤を添加した材料が提案されている。一方、二様式制御法では温度センサーと温度ヒューズとが分離しており、センサー材料としては温度感知度のすぐれた変性ポリ塩化ビニルが主として用いられている。しかしそのポリ塩化ビニルは非晶性高分子であり、上述の温度ヒューズの役割を果たすことはできないので、別途異常過熱防止用の温度ヒューズを装備する必要がある。

このような温度ヒューズ材料として要求される特性は目的とする所定の温度領域に明確を説いた融点を有することである。ここでいう明確を説いた融点とは、たとえば、示差差動熱量計を用いて一定の昇温速度で材料の融点を測定する際明らかに結晶融解吸熱ピークが観測され、しか

一ズ材料の融点は130～170℃の領域にあることが好ましい。この意味ではナイロン11やナイロン12の融点は高過ぎ、温度制御の精密性向上の要求につれて新たな材料が求められているのが現状である。融点を下げる目的で共重合することはよく知られた手法であり、たとえばナイロン11やナイロン12にオーカプロラタクムあるいはヘキサメチレンジアミン・アリビン酸塩などを共重合せしめた公知のナイロン11/6共重合体、ナイロン12/66共重合体などは融点が130～170℃の範囲内にあるが、非晶化の程度が大きく説いた融点を持たないため、本ヒューズ用法には不適な材料である。つまり融点および融解時の温度巾が特定期間にあるためには共重合組成を最適選択する必要がある。

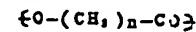
そこで本発明者はナイロン11やナイロン12のすぐれた特性を損うことなく、安全性がさらに高められた温度ヒューズ材料を得るべく観察検討した結果、一定のポリアミド形成性成

も融解開始温度と融解終了温度との温度差が小さいことを意味する。このように定義される明確を説いた融点を有する材料は、融点より低い温度で軟化することなく、かつ、いつたん溶融したらすみやかに溶融粘度の低下を起す。これに対し温度ヒューズ材料が融点より低い温度で軟化すると目的の温度以下の領域で回路がショートするとハラ振動作につながり、一方、溶融後の粘度低下が遅いといつまでも回路がショートせず、異常過熱の危険が生じるという問題がある。

ポリアミドは明確を説いた融点を有する結晶性ポリマーであり、溶融後の粘度低下も大きく、しかも機械的性質、加工性、耐熱性にもすぐれているので、本ヒューズ用法に好適な材料である。従来二様式の電気毛布、電気カーペットなどのヒューズ材料としてはポリアミドの内で比較的融点の低いナイロン11（結晶融解温度195℃）ナイロン12（結晶融解温度182℃）が用いられてきたが、本来安全上の見地から温度ヒュ

ーク材料の融点は130～170℃の領域にあることが好ましい。この意味ではナイロン11やナイロン12の融点は高過ぎ、温度制御の精密性向上の要求につれて新たな材料が求められているのが現状である。融点を下げる目的で共重合することはよく知られた手法であり、たとえばナイロン11やナイロン12にオーカプロラタクムあるいはヘキサメチレンジアミン・アリビン酸塩などを共重合せしめた公知のナイロン11/6共重合体、ナイロン12/66共重合体などは融点が130～170℃の範囲内にあるが、非晶化の程度が大きく説いた融点を持たないため、本ヒューズ用法には不適な材料である。つまり融点および融解時の温度巾が特定期間にあるためには共重合組成を最適選択する必要がある。

そこで本発明者はナイロン11やナイロン12のすぐれた特性を損うことなく、安全性がさらに高められた温度ヒューズ材料を得るべく観察検討した結果、一定のポリアミド形成性成



四

四

四

四

ここでEは1～8または1.1、1は6～12の整数、mは7～10の整数、nは3～11の整数、Rは炭素数2～6の二価の脂肪族残基、R'は炭素数6～12の脂

防族アルキレン基または二価の芳族族基を表わす。

本発明のヒューズの素材として用いられるポリエステルアミドとはポリアミド形成性成分とポリエスチル形成性成分を共重合させてなる共重合体である。ポリエステルアミドの一つの構成単位であるアミド単位とは、上記(1式)および(2式)または(4式)で示され、その代表例としてウニカントアミド、ドデカントアミド、ヘキサメチレンセバカミド、ヘキサメチレンドデカミド、ウニカントカミドなどの単位を挙げることができる。これらのアミド単位は各々単独または二種以上の共重合の形で用いることができ、また少量共重合の範囲内で他のアミド単位を導入することができる。本発明におけるポリエステルアミドの他の構成単位であるエステル単位は上記(1式)および(2式)または(4式)で示される単位であり、例としてエテレンセバケート、エチレンドデカジオエート、エチレンテレフタレート、ブチレンアセタエート、ブチレンセバケ

ート、ブチレンドデカジオエート、ブチレンテレフタレート、ヘキサメチレンセバケート、ヘキサメチレンドデカジオエート、オオベンチルセバケート、オオベンチルドデカジオエート、ラクトン類の開環から誘導される単位を挙げることができる。これらのエステル単位は各々単独または共重合の形で用いることができ、また少量共重合の範囲内で他のエステル単位を導入してもよい。アミド単位とエステル単位との共重合組成比は重量比で95:5~40:60、より好ましくは90:10~50:50の範囲が適当であり、この組成を外れると融解温度が130~175℃の条件で満足しないとか、材料としての実用的強度や耐熱性が損なわれるので好ましくない。ただし、共重合組成比がここで述べた範囲内にあっても結晶融解温度や融解温度巾が設定条件を満足し得ないポリエステルアミドが存在する。たとえば、ヘキサメチレンドデカミド(B-512)単位:90重量%とブチレンドデカジオエート(PBD)単位:10重

量%からなるB-612/PBD:90/10ポリエステルアミドの結晶融解温度は215℃であり、本発明のヒューズとしては結晶融解温度が高温すぎる。またドデカントアミド(B-12)単位:60重量%とブチレンテレフタレート(PBT)単位:40重量%からなるB-12/PBT:60/40ポリエステルアミドは結晶性が比較的低く、融解温度巾が38℃であつて本発明のヒューズ材料としては好ましくない。共重合による結晶性の低下が少なく、しかも結晶性が共重合組成に大きく依存しないという特徴を具備しているという意味で本発明のヒューズ材料として好適なものは脂肪族エステル単位と脂肪族アミド単位からなる脂肪族ポリエステルアミドであり、特にウニカントアミド(B-11)単位、ドデカントアミド(B-12)単位、ヘキサメチレンセバカミド(B-610)単位、ヘキサメチレンドデカミド(B-612)単位、などとブチレンセバケート(PBD)単位、ブチレンドデカジオエート(PBD)単位などか

らなるB-11/PBD:85/15~55/45(重量比)、B-12/PBD:90/10~60/40(重量比)、B-610/PBD:70/30~50/50(重量比)、B-612/PBD:70/30~50/50(重量比)などのポリエステルアミドが好ましく使用される。

本発明のポリエステルアミドの製造法については特に限定なく、ポリアミド形成性原料とポリエスチル形成性原料の混合物を触媒の存在下に重結合せしめる方法、ポリアミドプレポリマーの存在下にポリエステル形成性成分の重合を行なう方法、ポリエステルアンボリマーの存在下にポリアミド形成性成分の重合を行なう方法、特定の末端基を有するポリエステルプレポリマーおよびポリアミドプレポリマーを重結合させる方法など、いずれの方法を採用してもよい。に好適な重合方法の一例を示すと、所定のジカルボン酸、ジカルボン酸に対し1.05~2.0摩モルのジオールおよび所定のアミノ酸、ラクタム

いはナイロン塩などの混合物を通常のエスチル化触媒の存在下において150~260℃の温度で常圧加熱反応させた後、10~80以下、好ましくは1~40以下の模压下に200~280℃で加熱重合させることによつて常温時透明を高重合度のポリエスチルアミドとすることができる。ポリエスチルアミドの製造にはチタン系触媒が良好な結果を与える。特にテトラブチルチタノート、テトラメチルチタノートのどときテトラアルキルチタノート、シニウ酸チタンカリのどときシニウ酸チタン金属塩などが好ましい。また、その他の触媒としてはジブチルスズフオレートのどときスズ化合物、酢酸鉛のどとき鉛化合物が挙げられる。

本発明に使用されるポリエスチルアミドの結晶融解温度は130~175℃、好ましくは、140~170℃の範囲内にあり、しかも融解温度巾が30℃以下、好ましくは25℃以下であることが必要である。ここで結晶融解温度とは、示差差動熱量計を用いて一定の昇温速度で

りにおいて他の成分、たとえば酸化防止剤、耐熱剤、耐光剤、耐水分解性向上剤、着色剤、難燃剤、補強剤、滑剤、結晶核剤、帶電防止剤、界面活性剤、可塑剤、各種成形助剤、その他の重合体などを添加導入することができる。特に耐熱剤の添加は重要で、電気毛布、電気カーペットなどのヒューズは長時間加熱状態にあるので、その間の材料自体の劣化を防止する意味で通常公知の耐熱剤、たとえば鋼化合物、ヒンダードフェノール系化合物、芳香族アミン、リン化合物などを添加するのが実用的である。また電気毛布、電気カーペットなどの温度コントロール回路の方式によつてはヒューズ材料のインピーダンスあるいは回路率等の電気特性と融解挙動を組み合わせてヒューズ機能を果たせしめる場合があり、この場合にはポリエスチルアミドの電気性改良剤として鋼化合物、ヘロゲン化アルカリ化合物、界面活性剤などを添加することができる。

ここにナイロン11、ナイロン12などがある

試料を加熱した場合に観測される融解吸熱ピーク温度を意味し、融解温度巾とは示差差動熱量計の記録チャートに示された融解開始温度と融解終了温度との差を意味する。結晶融解温度が130~175℃の範囲を外れる場合には目的の温度で温度制御回路がショートしないので好ましくなく、また融解温度巾が30℃を超えるような共重合体に結晶性が低く、結晶融解温度を境界にして鋭く特性が変化しないので、回路の誤動作が起きやすくなるのでない。

ポリエスチルアミドの重合度については特に制限はないが、一般的にいつて相対粘度が1.25~3.0の範囲にあるものなら任意に設定でき、特に1.3~2.5の範囲内にあるものが好適に用いられる。

本発明のヒューズは、上記したポリエスチルアミドを用いて押出機などにより電線、電線被覆あるいはシートなどの形状に成形することにより得られる。

本発明のヒューズにはその特性を損なう限り

するすぐれた機械的物性（強度、強じん性、屈曲疲労特性など）、加工性、耐熱性などを損うことなく、制御精度、安全性の極めて高い電気毛布、電気カーペットなどに使用される高分子ヒューズ材料が得られることが判明した。

以下に実詰例を挙げて本発明をさらに詳しく述べる。なお、実施例および比較例に記した材料特性は次の方法にしたがつて評価した。

(1) 相対粘度：ポリマ0.5gをオルトクロロフェノール：100mlに溶解し、25℃で測定した。

(2) 結晶融解温度および融解温度巾：Perkin-Elmer社 DEC-1P型示差差動熱量計を用いて昇温速度20℃/minの条件で測定した。記録チャートに示された融解吸熱ピーク温度を結晶融解温度とし、融解開始温度と融解終了温度との温度差を融解温度巾とした。

(3) 耐屈曲疲労試験：ポリマを溶融プレスして厚さ1mmのシートを形成し、このシートから5mm×80mmの試験片を切り取つた後、この

離解温度巾は38℃であり、密な温度制御のためには大きすぎるところがわかつた。

実施例5

実施例1で得たヨー-11/PBD:70/30共重合体を電線被覆の手法で発熱ヒーター線上に被覆し、その上に信号線を巻き、さらに絶縁外皮を重ねて電気毛布の温度ヒューズ、熱を製造した。別途製造した感熱性電子開を含む温度制御器とともに毛布内に組み込み、導通電流を変化させて温度ヒューズ機能を試験した。その結果、ヒーター線温度が150℃に達すると回路がショートすることがわかり、実用的なヒューズ線であることが確認できた。

特許出願人 東レ株式会社